



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09K 3/18, C03C 17/30	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/05321 (43) Date de publication internationale: 3 février 2000 (03.02.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01799 (22) Date de dépôt international: 22 juillet 1999 (22.07.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/09476 24 juillet 1998 (24.07.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AZZOPARDI, Marie-José [FR/FR]; 52, boulevard de la Libération, F-94300 Vincennes (FR). DELATTRE, Laurent [FR/FR]; 83, rue du Château des Rentiers, F-75013 Paris (FR). CODAZZI, Nathalie [FR/FR]; 23, rue Joseph Bethenod, F-95600 Eaubonne (FR). (74) Mandataires: MULLER, René etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: BR, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: HYDROPHOBIC TREATMENT COMPOSITION, METHOD FOR FORMING A COATING AND PRODUCTS PROVIDED WITH SAID COATING (54) Titre: COMPOSITION DE TRAITEMENT HYDROPHOBE, PROCÉDE DE FORMATION D'UN REVÊTEMENT ET PRODUITS MUNIS DE CE REVÊTEMENT (57) Abstract <p>The invention concerns a hydrophobic/oil-repellent coating composition which consists of an aqueous solution of a hydrophobic/oil-repellent agent integrating a primer of formula (I): $X_3SiRSiX_3$ wherein R represents a carbon chain; and X represents a function capable of being hydrolyzed. The invention also concerns the method for forming a coating from said composition which consists in contacting a substrate with a primer in solution, in the absence of all hydrophobic/oil-repellent agent, before contacting it with said composition. The invention further concerns a product whereof the external surface is provided at least partially with said coating, and the use of said product as glazing for transport vehicles or for buildings, as glass-ceramic hot plate, as urban furniture element or as furniture element, for instance for a shower unit, or electric household appliance.</p> (57) Abrégé <p>La composition pour un revêtement hydrophobe/oléophobe de l'invention est une solution aqueuse d'un agent hydrophobe/oléophobe intégrant un primaire de formule (I): $X_3SiRSiX_3$ dans laquelle R représente une chaîne carbonée, et X une fonction hydrolysable. Un procédé de formation d'un revêtement à partir de cette composition consiste à mettre un substrat en contact avec un primaire en solution, en l'absence de tout agent hydrophobe/oléophobe, avant la mise en contact avec la composition de l'invention. Font également partie de l'invention un produit dont la surface extérieure est munie au moins partiellement de ce revêtement, et l'application de ce produit comme vitrage pour véhicules de transports ou pour le bâtiment, comme plaque de cuisson vitrocéramique, comme élément de mobilier urbain ou comme élément mobilier, par exemple de cabine de douche, ou pièce d'appareil électroménager.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5 COMPOSITION DE TRAITEMENT HYDROPHOBE, PROCEDE DE FORMATION D'UN
REVETEMENT ET PRODUITS MUNIS DE CE REVETEMENT

10

15 La présente invention concerne le traitement hydrophobe/oléophobe
d'un substrat, notamment constitué d'un matériau verrier, d'une
céramique, vitrocéramique, matière plastique.

Ce type de traitement vise de manière connue à donner au substrat
le caractère de non-mouillabilité.

20 Par mouillabilité, on désigne la propriété selon laquelle des liquides
polaires ou non polaires adhèrent sur le substrat et forment un film
gênant, ainsi que la tendance d'un substrat à retenir les poussières ou
salissures de toutes natures, traces de doigts, insectes, etc.

25 La présence d'eau et/ou de salissures est gênante en particulier
pour un substrat transparent du type vitrage, notamment utilisé dans le
domaine du transport.

La propriété de non-mouillabilité d'un substrat, plus communément
désignée hydrophobie/oléophobie, consiste en ce que les angles de contact
entre un liquide et ce substrat sont élevés, par exemple d'au moins 90°
30 pour l'eau. Le liquide a alors tendance à s'écouler aisément, sous forme de
gouttes, sur le substrat, par simple gravité si le substrat est incliné, ou
sous l'effet de forces aérodynamiques dans le cas d'un véhicule en

WO 00/03521 PCT/FR99/01799

mouvement. Des agents connus pour conférer cette propriété d'hydrophobie/oléophobie sont, par exemple, des alkylsilanes fluorés tels que décrits dans les demandes de brevets EP 0 492 417, EP 0 492 545 et EP 0 672 779. Selon ces documents, cette couche est obtenue en

5 appliquant sur la surface d'un substrat une solution contenant des organosilanes fluorés dans un solvant organique non aqueux. Comme solvant organique non aqueux, le document EP 0 492 545 cite, en particulier, du n-hexadécane, du toluène, du xylène, etc. Ces solvants sont particulièrement appropriés pour un chlorosilane fluoré. Il est

10 également possible, selon ce document, d'utiliser un alcool méthylique ou éthylique comme solvant lorsque le silane fluoré est un alkoxysilane fluoré.

Des agents hydrophobes/oléophobes courants sont, en particulier, des alkyl-trihalogéno- ou -trialkoxy- silanes dont le groupe alkyle

15 comporte au moins une extrémité perfluorée, c'est-à-dire consistant en un groupement $F_3C-(CF_2)_n$, dans lequel n est un nombre entier positif ou nul. Pour ceux-ci, la demande de brevet EP 0 719 743 indique les carbures perfluorés comme solvants appropriés.

Il est également connu de la demande EP 0 492 545 A2 précitée

20 d'accroître l'adhésion du revêtement hydrophobe/oléophobe en soumettant le substrat à un traitement de primage avant d'appliquer le revêtement. Ce traitement consiste à former une fine couche intermédiaire à partir d'agents dits de primage ou primaires, qui sont des composés du silicium ayant au moins deux fonctions hydrolysables. L'une des deux

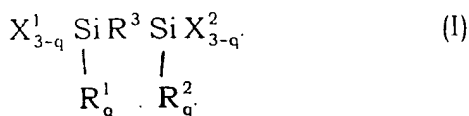
25 fonctions hydrolysables procure la liaison chimique au substrat par un atome d'oxygène lié à l'atome de silicium ; la seconde fonction hydrolysable réagit en un groupe hydroxylé à l'atome de silicium, qui en réagissant ultérieurement avec une fonction hydrolysable de l'agent hydrophobe/oléophobe, constituera un point de fixation de celui-ci. Sont

30 mentionnés dans la demande EP 0 492 545 A2, en tant qu'agents de primage, les composés $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 et $Cl-(SiCl_2O)_nSiCl_3$, n étant un entier compris entre 1 et 4.

Selon une autre technique, représentée par le document EP 0 548 775 A1, les composés désignés ci-dessus comme agents de primage sont mélangés avec l'agent hydrophobe/oléophobe en solution. Bien qu'il ne s'agisse plus dans ce cas d'un primage, on emploie fréquemment pour ces composés les termes "primaire intégré" ou "agent de primage intégré". Le document EP 0 548 775 A1 décrit ainsi des solutions aqueuses d'agent hydrophobe/oléophobe comportant $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ ou $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Dans ce type d'approche, les réactions d'hydrolyse et condensation décrites précédemment se produisent déjà en partie entre l'agent de primage intégré et l'agent hydrophobe/oléophobe, avant l'application de la solution de traitement sur le substrat. Au moment de cette application, des fonctions hydrolysables encore disponibles appartenant à l'un ou l'autre des deux composés participent à l'adhésion au substrat, et d'autres à la liaison de deux tels composés entre eux, qu'ils soient de natures différents ou même identiques.

L'invention met à disposition une famille de nouveaux agents de primage intégrés évolutifs et compatibles avec les agents hydrophobes/oléophobes tels qu'indiqués ci-dessus.

L'invention a en effet pour objet une composition pour un revêtement hydrophobe/oléophobe, constituée par une solution aqueuse d'un agent hydrophobe/oléophobe contenant un agent de primage de formule :



dans laquelle :

- R^3 représente une chaîne carbonée ;
- R^1 et R^2 représentent chacun un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ;
- X^1 et X^2 sont des fonctions hydrolysables identiques ou différentes telles qu'halogéno, alkoxy, et
- q et q' sont égaux à 0, 1 ou 2.

Dans des conditions d'hydrolyse, la chaîne carbonée R^3 n'est pas

susceptible d'être coupée, et l'intégrité de son squelette est préservée. La molécule de formule (I) comporte donc au moins deux fonctions hydrolysables portées par deux atomes de silicium différents, reliés l'un à l'autre par une séquence d'atomes stable, en particulier à l'hydrolyse. Un

5 choix judicieux de la chaîne carbonée R^3 concerne principalement la longueur du squelette, c'est-à-dire le nombre d'atomes participant à la liaison entre les deux atomes de silicium, et éventuellement l'encombrement stérique créé au voisinage des atomes de silicium, qui influe sur la réactivité des fonctions hydrolysables portées par ces atomes

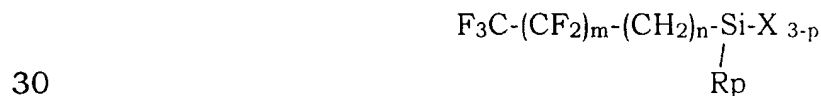
10 Si.

D'autre part, la chaîne carbonée R^3 accroît le caractère hydrophobe de l'agent de primage, donc améliore sa compatibilité avec l'agent hydrophobe/oléophobe.

De préférence :

- 15 - les fonctions hydrolysables X^1 et X^2 de l'agent de primage sont des fonctions alkoxy qui, utilisées dans des solutions de traitement aqueuses, garantissent la meilleure qualité optique sur substrats transparents, en évitant la formation de flous susceptibles d'apparaître dans certaines conditions opératoires, avec d'autres fonctions hydrolysables ;
- 20 - q et q' sont tous deux égaux à 0 ou 1, ou en d'autres termes, chacun des deux atomes de silicium de l'agent de primage porte deux ou trois fonctions hydrolysables, ce qui favorise la liaison chimique de chacun de ces deux atomes, par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène, à la fois au substrat et à l'agent hydrophobe/oléophobe, d'où une amélioration de la
- 25 cohésion du revêtement et de son adhésion au substrat.

L'agent hydrophobe/oléophobe auquel l'agent de primage de l'invention est particulièrement adapté est du type perfluoroalkylalkylsilane de formule



dans laquelle :

- $m = 0$ à 15 ;

- n = 1 à 5 ;
 - p = 0, 1 ou 2 ;
 - R est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ; et
 - X est une fonction hydrolysable telle qu'halogéno, alkoxy, cette dernière
- 5 étant avantageuse pour les raisons déjà indiquées.

Des proportions pondérales en agent hydrophobe/oléophobe et en agent de primage dans la composition de l'invention, de 0,2 à 10%, respectivement 0,05 à 10% garantissant les meilleures performances eu égard au caractère hydrophobe/oléophobe, à l'adhésion du revêtement au

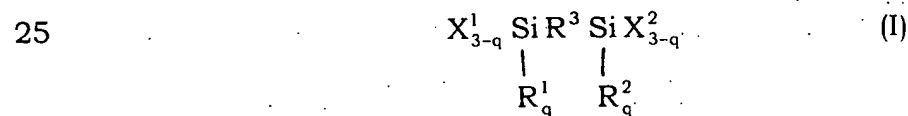
10 substrat et à sa durabilité, c'est-à-dire sa résistance à l'érosion et l'abrasion. En particulier, des performances supérieures ne sont pas obtenues avec des proportions pondérales plus élevées.

En ce qui concerne les autres caractéristiques de la solution d'agent hydrophobe/oléophobe de l'invention, telles que proportion d'eau, mise en

15 œuvre d'alcool comme solvant auxiliaire, et en quelle proportions, conditions de pH, etc., la demande EP 0 799 873 A1 est intégralement applicable et, à ce titre, incorporée à titre de référence.

L'invention a également pour objet un procédé de formation d'un revêtement hydrophobe/oléophobe sur un substrat à partir d'une

20 composition décrite ci-dessus, ce procédé comprenant une étape qui consiste à mettre le substrat en contact avec un agent de primage en solution, en l'absence de tout agent hydrophobe/oléophobe, préalablement à la mise en contact avec ladite composition. Cet agent de primage est avantageusement choisi parmi les composés de formules :



dans lesquelles :

- R³ représente une chaîne carbonée ;

- R^1 et R^2 et R représentent chacun un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ;

- q et q' sont égaux à 0, 1 ou 2 ;

- X^1 , X^2 et X sont des fonctions hydrolysables identiques ou différentes
5 telles qu'halogéno, ou de préférence alkoxy pour les motifs expliqués ci-dessus ;

- n est un entier au moins égal à 1.

Un autre objet de l'invention consiste encore en un produit dont la surface extérieure est munie au moins en partie d'un revêtement
10 hydrophobe/oléophobe formé à partir d'une composition décrite précédemment.

La surface revêtue est constituée de manière privilégiée par un matériau verrier, une céramique, une vitrocéramique, une matière minérale naturelle ou une matière plastique.

15 Selon une variante d'intérêt évident, le produit de l'invention est un vitrage monolithique, feuilleté ou multiple. Il est précisé que l'on entend :

Par "vitrage monolithique", un vitrage constitué d'une unique feuille de verre ou de matière plastique telle que polycarbonate, poly(méthacrylate de méthyle)... ;

20 Par "vitrage feuilleté", un empilement de plusieurs feuilles solidaires les unes des autres, par exemple de feuilles de verre ou de matière plastique fixées les unes aux autres au moyen de couches adhésives de polyvinylbutyral, polyuréthane... ; et

Par "vitrage multiple", un assemblage de feuilles disjointes, c'est-à-dire notamment séparées les unes des autres par des couches d'air.
25

En effet, l'intérêt du revêtement hydrophobe/oléophobe de l'invention pour ce type de produits est principalement double. Tout d'abord, il permet l'écoulement de gouttes d'eau ou autre liquide sur des surfaces verticales ou inclinées, éventuellement sous l'effet de forces
30 aérodynamiques par exemple dans le cas d'un véhicule en mouvement. De plus, ces gouttes qui s'écoulent englobent des salissures et les entraînent.

La visibilité à travers le vitrage est améliorée à un degré tel que l'on puisse

se dispenser dans certains cas de dispositifs de nettoyage (lave-vitres, essuie-glaces).

A un revêtement hydrophobe/oléophobe selon l'invention sont susceptibles d'être associées des couches fonctionnelles de différentes natures, selon les besoins : couche anti-rayures, couche de décor et/ou de masquage, une ou plusieurs couches objectivement sélectives, empilement de couches antireflet, réseau conducteur d'électricité, une ou plusieurs couches conductrices antistatiques s'étendant chaque fois sur la totalité ou seulement une partie de la surface du produit.

Une couche anti-rayures, d'épaisseur comprise environ entre 1 et 10 μm , s'avère fréquemment utile, voire nécessaire, à la surface de certains vitrages, tels qu'une matière plastique (poly(méthacrylate de méthyle), polycarbonate...).

Elle peut être essentiellement minérale et consister notamment en polysiloxanes et/ou en dérivés de silice et/ou d'alumine, ou mixte, telle que constituée de réseaux de chaînes moléculaires minérales et organiques entremêlées et reliées les unes aux autres au moyen de liaisons silicium-carbone. Une telle couche mixte présente d'excellentes propriétés de transparence, d'adhérence et de résistance aux rayures. Il semble que le réseau minéral confère au revêtement sa dureté et sa résistance aux rayures, le réseau organique son élasticité et sa résilience. De tels vernis sont bien connus et ont été décrits dans les demandes publiées EP 0 524 417 A1 et EP 0 718 348 A1 dont l'enseignement est ici incorporé à titre de référence ; certains sont notamment appelés "Ormocer" par les scientifiques (abréviation de "Organically Modified Ceramic").

Lorsqu'une couche anti-rayures fait partie du vitrage, le revêtement hydrophobe/oléophobe conforme à l'invention peut, selon une première variante constituer lui-même cette couche anti-rayures ; il suffit de remarquer à cet égard la structure chimique proche, ou tout au moins la compatibilité chimique des constituants précités de la couche anti-rayures et du revêtement hydrophobe/oléophobe.

Selon d'autres variantes, le revêtement hydrophobe/oléophobe est greffé sous forme d'une couche d'épaisseur notamment comprise entre 2 et 50 nm, directement sur la couche anti-rayures, ou avec interposition d'un film plastique support, par exemple en poly(fluorure de vinyle) ou poly(fluorure de vinylidène).

D'autre part, au moins une couche de décor et/ou de masquage est éventuellement incorporée dans le vitrage. Cette couche consiste par exemple en un décor sérigraphié déposé à la face intérieure du vitrage, notamment pour véhicule automobile, dans le but de masquer, pour un observateur situé à l'extérieur du véhicule, les éléments de carrosserie formant le cadre de la baie et le cordon de colle qui est ainsi protégé de la dégradation par rayonnement ultraviolet. Elle peut comporter des éléments de décor coloré opaque ou transparent, permettant de réaliser des éléments de couleur assortis à la carrosserie ou à l'équipement intérieur, des logos, etc.

Un vitrage feuilleté comporte couramment au moins une couche d'adhésion en polyvinylbutyral, polyuréthane ou adhésif acrylique.

Parmi les autres constituants facultatifs du vitrage figurent aussi les couches optiquement sélectives qui sont empilées, par exemple sous la couche de décor et/ou de masquage. Ces couches se distinguent par une transmission élevée dans le domaine visible (longueurs d'onde de 400 à 800 nm) et une absorption et/ou une réflexion élevée dans le domaine ultraviolet (< 400 nm) et infrarouge (> 800 nm). Ces couches peuvent consister en couches métalliques minces, par exemple à base d'argent, d'épaisseurs comprises entre 2 et 35 nm, séparées entre elles ainsi que des autres couches ou films adjacents par des couches diélectriques, d'oxydes ou de nitrures d'indium, étain, silicium, zinc, titane, tungstène, tantale, niobium, aluminium, zirconium..., d'épaisseurs généralement comprises entre 10 et 150 nm. Ces couches peuvent comporter au moins une couche colorée dans la masse.

L'ensemble de ces couches peut être conducteur d'électricité ; il peut appartenir à la famille des empilements anti-solaires, utilisés pour limiter

l'apport de chaleur par rayonnement solaire dans des espaces fermés ou à celle des empilements bas-émissifs, utilisés au contraire pour limiter la déperdition de chaleur dans des espaces fermés, due principalement à une transmission de rayonnement infrarouge à travers le vitrage. De tels empilements sont décrits dans les brevets FR 2 708 926 et EP 0 678 484.

Selon une autre variante, le vitrage est muni d'un empilement de couches antireflet. Cet empilement peut comporter, par exemple, un fluorure ou un oxyfluorure d'aluminium susceptible d'être déposé en couche mince par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique. Un tel empilement est décrit dans le brevet FR 2 745 284, dont l'enseignement est incorporé ici à titre de référence.

Le vitrage comprend aussi le cas échéant un réseau conducteur d'électricité tel que chauffant ou à fonction d'antenne.

Enfin, l'invention a également pour objets les applications principales du produit décrit précédemment :

- en tant que vitrage pour véhicule de transport ou pour le bâtiment ;
- en tant que plaque de cuisson vitrocéramique, porte de four ;
- en tant qu'élément de mobilier urbain, notamment comme élément d'Abribus ; et
- en tant qu'élément mobilier, notamment comme miroir, tablette de rangement, tablette pour appareil électroménager tel que réfrigérateur, élément de cabine de douche, cloison ;
- en tant qu'écran, notamment écran de télévision, écran tactile, écran plasma.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention.

EXEMPLE 1

Deux échantillons de verre float sont nettoyés avec soin.

Ils sont ensuite traités par une solution de primage de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ à 0,4 % en poids dans une solution de 90% en poids d'éthanol, 10 % en poids d'eau.

Le premier échantillon est alors mis en contact à température

ambiante avec une solution de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ et $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ en proportions respectives de 3 et 1 % en poids dans un mélange de 90 % en poids d'éthanol et 10% en poids d'eau, acidifié par HCl à 0,3 N.

- 5 Le second échantillon est mis en contact, dans les mêmes conditions, avec une solution qui ne diffère de la solution de traitement du premier échantillon que par l'omission de l'agent de primage intégré $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

On évalue les deux échantillons selon les deux critères suivants :

- 10 - la mesure de l'angle de contact de l'eau initial est une indication quantitative du caractère hydrophobe du substrat juste après le traitement ;
- la mesure de l'angle de contact de l'eau au cours du test Taber effectué au moyen des meules CS 10 F, avec application d'une force de 500 g, est
- 15 une indication quantitative du caractère hydrophobe du substrat traité, après que celui-ci muni de son revêtement a subi l'abrasion du revêtement hydrophobe/oléophobe greffé.

On obtient :

- pour le premier échantillon : $\theta_{\text{initial}} = 108^\circ$
- 20 $\theta_{100\text{t}} = 85^\circ$; et
- pour le second échantillon : $\theta_{\text{initial}} = 108^\circ$
- $\theta_{100\text{t}} = 78^\circ$.

EXEMPLE 2

- On reproduit le mode opératoire de l'exemple 1 sur deux
- 25 échantillons de verre float, avec une solution de primage de SiCl_4 à 0,8 % en poids dans un solvant perfluoré commercialisé par la société 3 M sous la référence " Fluorinert FC 77 "

- Le premier échantillon est mis en contact à température ambiante avec une solution de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ à 3 % en poids d'éthanol
- 30 et 10 % en poids d'eau, acidifié par HCl à 0,3 N.

Le second échantillon est mis en contact dans les mêmes conditions avec une solution qui ne diffère de la précédente que par une teneur

additionnelle de 0,2 % en poids de $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

On effectue les mêmes mesures qu'à l'exemple 1, et l'on obtient :

- pour le premier échantillon : $\theta_{\text{initial}} = 109^\circ$

$\theta_{100\text{ t}} = 65^\circ$; et

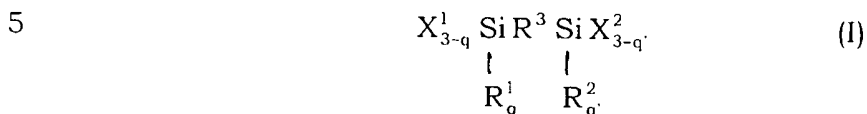
5 - pour le second échantillon : $\theta_{\text{initial}} = 113^\circ$

$\theta_{100\text{ t}} = 71^\circ$.

Comme le montrent les exemples, l'intégration d'un agent de primage spécifique dans la composition de traitement hydrophobe/oléophobe conformément à l'invention maintient ou
10 augmente le caractère hydrophobe initial de la surface traitée, et améliore sensiblement sa résistance à l'érosion et à l'abrasion.

REVENDICATIONS

1. Composition pour un revêtement hydrophobe/oléophobe, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une solution aqueuse d'un agent hydrophobe/oléophobe contenant un agent de primage de formule

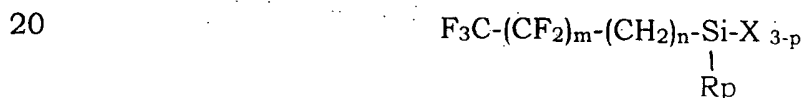


dans laquelle

- R³ représente une chaîne carbonée ;
- R¹ et R² représentent chacun un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ;
- X¹ et X² des fonctions hydrolysables identiques ou différentes telles qu'halogéno, alkoxy ; et
- q et q' sont égaux à 0, 1 ou 2.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans la formule (I), X¹ et X² sont des fonctions alkoxy, et q et q' sont égaux à 0 ou 1.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent hydrophobe/oléophobe est un perfluoroalkylalkylsilane de formule :



dans laquelle :

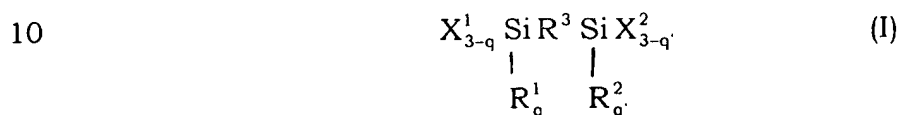
- m = 0 à 15 ;
- n = 1 à 5 ;
- p = 0, 1 ou 2 ;
- R est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ; et
- X est une fonction hydrolysable telle qu'halogéno, alkoxy.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la solution aqueuse qui la constitue contient 0,2 à 10 % en poids d'agent hydrophobe/oléophobe et 0,05 à 10 % en poids d'agent de primage.

5. Procédé de formation d'un revêtement hydrophobe/oléophobe sur

un substrat à partir d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à mettre le substrat en contact avec un agent de primage en solution, en l'absence de tout agent hydrophobe/oléophobe, préalablement à la mise en contact avec ladite composition.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent de primage avec lequel le substrat est mis en contact, préalablement à la mise en contact avec une composition selon l'une des revendications 1 à 4, est choisi parmi ceux ayant pour formules :



dans lesquelles :

- R^3 représente une chaîne carbonée ;
- R^1 , R^2 et R représentent chacun un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ;
- q et q' sont égaux à 0, 1 ou 2 ;
- X^1 , X^2 et X sont des fonctions hydrolysables identiques ou différentes telles qu'halogéno, alkoxy ;
- n est un entier au moins égal à 1.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que dans les formules (I), (II), (III), (IV) et (V), X^1 , X^2 et X sont des fonctions alkoxy.

8. Produit dont la surface extérieure est munie au moins en partie d'un revêtement hydrophobe/oléophobe formé à partir d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4.

9. Produit selon la revendication 8, caractérisé en ce que la surface extérieure munie d'un revêtement est constituée par un matériau verrier, une céramique, une vitrocéramique, une matière minérale naturelle ou une matière plastique.

10. Produit selon la revendication 8 ou 9, consistant en un vitrage monolithique, feuilleté ou multiple.

11. Produit selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend sur tout ou partie de sa surface, une couche anti-rayures et/ou
5 une couche de décor et/ou de masquage et/ou une ou plusieurs couches optiquement sélectives et/ou un empilement de couches antireflet et/ou un réseau conducteur d'électricité et/ou une ou plusieurs couches conductrices antistatiques.

12. Application d'un produit selon l'une des revendications 8 à 11
10 en tant que vitrage de véhicule de transport ou pour le bâtiment.

13. Application d'un produit selon la revendication 8 ou 9 en tant que plaque de cuisson vitrocéramique, porte de four.

14. Application d'un produit selon l'une des revendications 8 à 11 en tant qu'élément de mobilier urbain, notamment comme élément
15 d'Abribus.

15. Application d'un produit selon l'une des revendications 8 à 11 en tant qu'élément mobilier, notamment comme miroir, tablette de rangement, tablette pour appareil électroménager tel que réfrigérateur, élément de cabine de douche, cloison.

20 16. Application d'un produit selon l'une des revendications 8 à 11 en tant qu'écran, notamment écran de télévision, écran tactile, écran plasma.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/01799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K3/18 C03C17/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 16, 21 April 1997 (1997-04-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 212250, TAKAHASHI, EIJI ET AL: "Preparation of silicones having leaving groups as coating materials" XP002119145 abstract & JP 09 040680 A (POLA KASEI KOGYO KK, JAPAN) 10 February 1997 (1997-02-10) ---	1,2,5-10
X	EP 0 759 413 A (ASAHI GLASS CO LTD) 26 February 1997 (1997-02-26) page 26, line 10 -page 29, line 37 --- -/--	1-4,8-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 1999

Date of mailing of the international search report

28/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 378 535 A (MONCUR MARLOWE V ET AL) 3 January 1995 (1995-01-03) column 5, line 36 - line 41 ---	1,5
A	EP 0 678 484 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 25 October 1995 (1995-10-25) cited in the application the whole document ---	1,5,8-16
A	FR 2 745 284 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 29 August 1997 (1997-08-29) cited in the application the whole document ---	1,5,8-16
A	EP 0 799 873 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 8 October 1997 (1997-10-08) cited in the application the whole document -----	1,5,8-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 99/01799

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9040680	A	10-02-1997	NONE	
EP 0759413	A	26-02-1997	JP 4342740 A	30-11-1992
			JP 4342443 A	27-11-1992
			JP 4341379 A	27-11-1992
			JP 4342444 A	27-11-1992
			JP 5279499 A	26-10-1993
			DE 69217574 D	03-04-1997
			DE 69217574 T	12-06-1997
			DE 69229924 D	07-10-1999
			EP 0513690 A	19-11-1992
			US 5464704 A	07-11-1995
			US 5645939 A	08-07-1997
			US 5314731 A	24-05-1994
US 5378535	A	03-01-1995	NONE	
EP 0678484	A	25-10-1995	FR 2719036 A	27-10-1995
			DE 69510488 D	05-08-1999
FR 2745284	A	29-08-1997	EP 0791562 A	27-08-1997
			JP 9314746 A	09-12-1997
EP 0799873	A	08-10-1997	FR 2746810 A	03-10-1997
			FR 2746811 A	03-10-1997
			JP 10036706 A	10-02-1998

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C09K3/18 C03C17/30		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C09K C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 16, 21 avril 1997 (1997-04-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 212250, TAKAHASHI, EIJI ET AL: "Preparation of silicones having leaving groups as coating materials" XP002119145 abrégé & JP 09 040680 A (POLA KASEI KOGYO KK, JAPAN) 10 février 1997 (1997-02-10) ---	1,2,5-10
X	EP 0 759 413 A (ASAHI GLASS CO LTD) 26 février 1997 (1997-02-26) page 26, ligne 10 -page 29, ligne 37 --- -/--	1-4,8-16
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		
"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 octobre 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/10/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Shade, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01799

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 378 535 A (MONCUR MARLOWE V ET AL) 3 janvier 1995 (1995-01-03) colonne 5, ligne 36 - ligne 41 ----	1,5
A	EP 0 678 484 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 25 octobre 1995 (1995-10-25) cité dans la demande le document en entier ----	1,5,8-16
A	FR 2 745 284 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 29 août 1997 (1997-08-29) cité dans la demande le document en entier ----	1,5,8-16
A	EP 0 799 873 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 8 octobre 1997 (1997-10-08) cité dans la demande le document en entier -----	1,5,8-16

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 9040680	A	10-02-1997	AUCUN		
EP 0759413	A	26-02-1997	JP	4342740 A	30-11-1992
			JP	4342443 A	27-11-1992
			JP	4341379 A	27-11-1992
			JP	4342444 A	27-11-1992
			JP	5279499 A	26-10-1993
			DE	69217574 D	03-04-1997
			DE	69217574 T	12-06-1997
			DE	69229924 D	07-10-1999
			EP	0513690 A	19-11-1992
			US	5464704 A	07-11-1995
			US	5645939 A	08-07-1997
			US	5314731 A	24-05-1994
US 5378535	A	03-01-1995	AUCUN		
EP 0678484	A	25-10-1995	FR	2719036 A	27-10-1995
			DE	69510488 D	05-08-1999
FR 2745284	A	29-08-1997	EP	0791562 A	27-08-1997
			JP	9314746 A	09-12-1997
EP 0799873	A	08-10-1997	FR	2746810 A	03-10-1997
			FR	2746811 A	03-10-1997
			JP	10036706 A	10-02-1998